

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AK

(11)Publication number : 09-139232

(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 08-237893

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 09.09.1996

(72)Inventor : TATEBE TETSUYA  
WATANABE AKIKO  
KOZUKA SHOJI  
HAYASHI MASARU  
YABUKI MOTOO  
ENDO HIROSHI  
SAKAI KIMITO  
MATSUMOTO TOMOKA  
SASAKI HIDEYUKI

(30)Priority

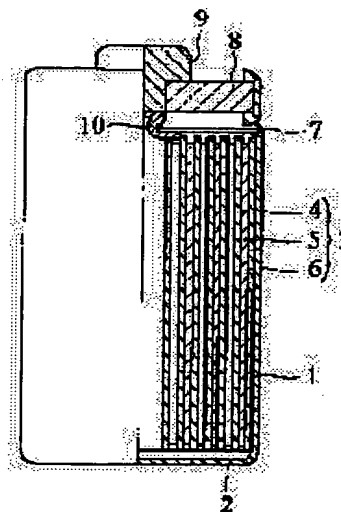
Priority number : 07237134 Priority date : 14.09.1995 Priority country : JP

## (54) LITHIUM BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the influence by an oxidized substance or hydrofluoric acid to suppress the elution of a vessel internal metal by providing, within the vessel, a nonaqueous electrolyte formed of at least one electrolyte selected from fluorine compounds and chloride compounds and a nonaqueous solvent, and containing a boron compound in the electrolyte.

**SOLUTION:** An electrode group 3 formed by winding a laminated stripe matter consisting of a positive electrode 4, a separator 5 and a negative electrode 6 is housed in a bottomed cylindrical vessel 1 having an insulator 2 arranged on the bottom part. An insulating sealing plate 8 is fitted to the upper part of the vessel 1 through an insulating paper 7. The positive electrode 4 containing a boron compound is connected to a positive electrode terminal 9 through a lead wire 10, and the negative electrode 6 is connected to the vessel 1 having an acid resisting thermoplastic resin inner surface. The nonaqueous electrolyte in the vessel 1 is formed of at least one electrolyte selected from fluorine compounds and chloride compounds, and a nonaqueous solvent, and a boron compound is contained in the electrolyte. Thus, the influence of an oxidized substance by the action of contained water, particularly, hydrofluoric acid is suppressed to suppress the elution of the vessel internal metal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 3 9 2 3 2

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 5 月 27 日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 2 3 7 8 9 3  
(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 9 月 9 日  
(31) 優先権主張番号 特願平 7 - 2 3 7 1 3 4  
(32) 優先日 平 7 (1995) 9 月 14 日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 7 8  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地  
(72) 発明者 立部 哲也  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会社  
社東芝研究開発センター内  
(72) 発明者 渡邉 明子  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会社  
社東芝研究開発センター内  
(72) 発明者 小塚 祥二  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内  
(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外 3 名)

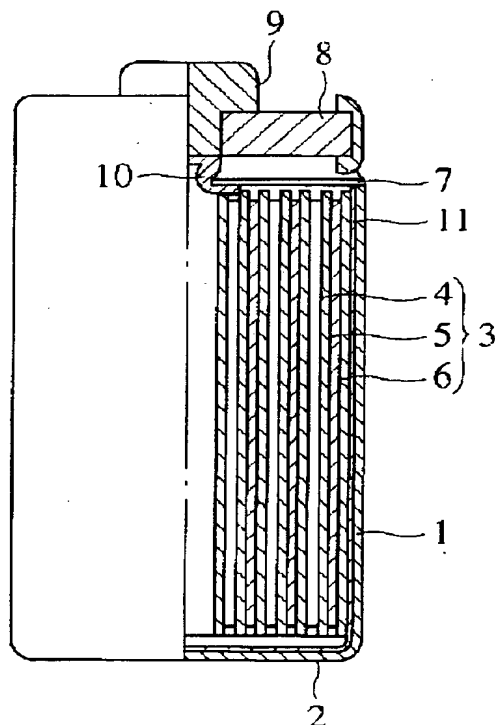
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 含有水分による電解液の分解、劣化を抑制し、高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 (1) 電解液にホウ素化合物を含有させる、(2) 少なくとも電池電極の材料に希土類元素の酸素化合物を用いる、(3) 少なくとも正極の材料にホウ素化合物を用いる、(4) 電解液に脱水剤を含有させる又は (5) 電解液と接触する電池部分を耐酸性熱可塑性樹脂で覆うことからなるリチウム電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液を有するリチウム電池において、前記電解液中にホウ素化合物を含有することを特徴とするリチウム電池。

【請求項 2】 フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液を有するリチウム電池において、前記電解液中に脱水剤を含有することを特徴とするリチウム電池。

【請求項 3】 容器内にフッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液を有するリチウム電池において、前記容器内表面が耐酸性熱可塑性樹脂であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項 4】 フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液と、前記電解液に浸された正極及び負極からなるリチウム電池において、前記正極がホウ素化合物を含有することを特徴とするリチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム電池、特にリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、非水電解液電池が高エネルギー密度電池として注目されている。かかる非水電解液電池の中で、負極活物質としてリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を用い、正極活物質に二酸化マンガ、フッ化炭素〔 $(-CF_2)_n$ 〕、塩化チオニル等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】 更に、近年、VTR、通信機器等の各種の電子機器の小形、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、非水電解液二次電池の研究が活発に行われている。例えば、電解液としてプロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン等の非水溶媒中に、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 等の電解質を溶解したものを用いた非水電解液二次電池が検討されている。又、正極活物質としては主に $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 等のリチウムとの間でトポケミカル反応する化合物が研究されている。

【0004】 しかしながら、上述した二次電池は現在 $LiCoO_2$ を正極材としたものが実用化されているが、それ以外は未だ実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電回数（サイクル）寿命が短いためである。この原因は、正極であるリチウムと電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。即ち、放電時にリチウムイオンとして電解液中に溶解したリチウムは充電時に析出する

際に溶媒と反応し、その表面が一部不活性化される。このため、充放電を繰返していくと、デンドライト状（樹枝状）のリチウムが発生したり、小球状に析出したりリチウムが集電体より脱離するなどの現象が生じる。

【0005】 一方、米国特許第4,668,595号明細書及び米国特許第4,702,977号明細書には非水電解液二次電池に組込まれる負極としてリチウムを吸蔵・放出する炭素質物質を用いることが記載されている。又、前記米国特許第4,668,595号明細書には非水電解液を構成する非水溶媒として、前記の非水溶媒以外に、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、又はこれらの混合物を用いることが記載されている。

【0006】 しかし、上記の非水電解液からなるリチウム電池においては、水分が微量でも存在すると、電解質が分解し、酸性物質等が発生する。その結果、リチウム電池の容器等、電解液と接する金属部分が溶解、腐食し、電解液中のリチウムの作用を阻害する等の弊害をもたらす。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、含有水分による電解液の分解を抑制して、その劣化を防止すると共に、リチウムの作用を正常化せしめ、これにより、高容量での充放電サイクル寿命を向上させたりリチウム電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1の様相によれば、フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液を有するリチウム電池において、前記電解液中にホウ素化合物が含まれている。

【0009】 本発明の第2の様相によれば、フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液を有するリチウム電池において、前記電解液中に脱水剤が含まれている。

【0010】 本発明の第3の様相によれば、フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液を有するリチウム電池において、前記電解液を保持する容器内部の表面が耐酸性熱可塑性樹脂であることを特徴とするリチウム電池。

【0011】 本発明の第4の様相によれば、フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液と、前記電解液に浸された正極及び負極からなるリチウム電池において、前記正極はホウ素化合物を含有している。

【0012】 本発明の第5の様相によれば、フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する電解液と、前記電解液に浸された正極及び負極からなるリチウム電池において、前記電池電極は希土類元素の炭素質化合物を含有している。

【0013】 このような構成によって、含有水分による電解液の分解、劣化を抑制し、高容量でサイクル寿命の

長いリチウム二次電池を提供することができる。

【0014】希土類元素の酸素化合物やホウ素化合物を、負極の材料に加え、正極の材料には加えないというような場合でも、それなりの効果は期待できる。しかし、充放電サイクル寿命を向上という点からすれば、やはり少なくとも正極の材料にこれらの添加物を用いる必要がある。その理由は、以下に説明するように、これらの添加物の作用効果のメカニズムから容易に理解される。

【0015】つまり、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) を用いた場合を考えれば、先ず含有水分によって以下のような反応が起こる。

【0016】

【数1】

$$\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + 2\text{HF} + \text{Li}^+$$
ここで生じたフッ化水素酸は、次のような反応によって、金属性の容器の内面を腐蝕させる。

【0017】
$$2\text{HF} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{H}_2$$

FeF<sub>2</sub> は次のようにイオン化し、リチウムイオンの授受による充放電機能を阻害する。

【0018】
$$\text{FeF}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{F}^-$$

希土類元素の酸素化合物やホウ素化合物は、含有水分によって生じたフッ化水素酸、実際にはフッ素イオンと反応し、例えば BF<sub>3</sub> や YF<sub>3</sub> を生成する。これら生成物はイオン化しないので、上記のような充放電機能を阻害する作用は持たない。

【0019】以上のことを考慮すれば、陰イオンであるフッ素イオンが多く集る正極にホウ素化合物及び希土類元素の酸素化合物を添加することが最も効果的であることが分かる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明に係るリチウム電池の一具体例を図1に基づいて説明する。

【0021】有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、容器1に収納されている。電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を負極6が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造となっている。容器1内には、非水電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、容器1内の電極群3の上方に載置されている。絶縁封止板8は、容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより封止板8は容器1に液密に固定されている。正極端子9は、絶縁封止板8の中央には嵌合されている。正極リード10の一端は、正極4に、他端は正極端子9にそれぞれ接続されている。負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である容器1に接続されている。

【0022】上記正極4には、リチウム二次電池の正極として多く使用が提案されているものが使用でき、例えばリチウム及びリチウムとトポ化学変化可能なカルコゲ

ン化合物を活性物質として含む物質が用いられる。該カルコゲン化合物としては、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CoO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、NiO、NbSe<sub>3</sub>等が挙げられる。

【0023】また、正極には、上記活性物質以外に、炭素質物質等からなる導電材、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂等の結着剤を用いるのが好ましく、フィルム状、繊維状、粉末状等任意の形状で目的に応じて用いられる。特に、粉末状で用いる場合は、活性物質をシート状等任意の形状に成形して用いることができる。成形方法としては、活性物質をテフロン粉末、ポリエチレン粉末等の粉末状バインダーと混合し、圧縮成型する方法が一般的である。

【0024】上記負極6には、リチウムを吸蔵・放出する機能を有する活性物質が用いられる。活性物質としては、炭素質物質が挙げられる。又、負極には、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂等の結着剤等を用いるのが好ましい。

【0025】前記容器1内に収納される非水電解液は、フッ素化合物及び塩素化合物から選ばれる少なくとも一種の電解質及び非水溶媒からなる。

【0026】電解質としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム (LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化ヒ素リチウム (LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) 等の含フッ素リチウム化合物、過塩素酸リチウム (LiClO<sub>4</sub>) 等が挙げられるが、これらの中でも含フッ素リチウム化合物が過充満時において酸化分解が起り難い性質を有するために望ましく、特にLiPF<sub>6</sub>が1モル当りの導電性が高いために望ましい。

【0027】非水溶媒としては、有機系のプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等が使用される。これら媒体は、それらの混合物を使用することが出来、その混合割合は任意である。

【0028】このような構成によって形成されたりチウム電池では、次のように充放電が行われる。先ず、正極では、以下のような反応が行われる。充電で右方向、放電で左方向に反応が進む。

【0029】

【数2】
$$\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + x\text{e}^-$$

又、負極では、以下のような反応が行われる。ここでも同様に、充電で右方向、放電で左方向に反応が進む。

【0030】

$$\text{C} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C} \cdot \text{Li}^+$$

これらを合わせると、電池全体で進行する反応は、次のように表現される。

【0031】

【数3】  $\text{LiCoO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_y + \text{C}_z\text{O}_w$

従来より非水系電池は高エネルギー密度、小型軽量といった性能面で優れているものの、水系電池に比べ出力特性に難点があり、広く一般に用いられるまでに至っていない。特に、出力特性が要求される二次電池の分野ではこの欠点を実用化を妨げている一つの要因となっている。

【0032】非水系電池が出力特性に劣る原因は、水系電解液の場合、イオン電導度が高く、非水系の場合は通常、低いイオン電導度であることに起因する。

【0033】かかる問題を解決する一つの方法として電極面積を大きくすること、薄膜、大面積電極を形成するのが特に好ましい方法である。その目的の為に、有機重合体をバインダーとして用いることができる。この場合、有機重合体を溶媒に溶解したバインダー溶液に電極活物質を分散したものを塗工液として用いる方法、有機重合体の水乳化分散液に電極活物質を分散したものを塗工液として用いる方法及び予め予備成形された電極活物質に該有機重合体の溶液（分散液）を塗布する方法等が一例として挙げられる。用いるバインダー量は特に限定するものではないが通常電極活物質100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲である。

【0034】有機重合体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロブレン、塩化ビニリデン等の重合体、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、多硫化ゴム等を利用することが出来る。勿論、これらの有機重合体はここで用いられるものの代表的なものであり、特に限定される物ではないが、これらは電池性能でサイクル特性、過電圧特性等の面で優れている。

【0035】この電極を製造する場合、前記塗工液を基材上に塗布乾燥することにより成形される。この時、集電体材料と共に基材上に成形しても良いし、アルミ箔、銅箔等の集電体自体を基材として用い、その上に前記塗工液塗布乾燥することもできる。

【0036】本発明では、非水電解液に対して、上記電解質及び非水溶媒に、更にホウ素化合物を含むことが特徴となっている。

【0037】ホウ素化合物としては、リチウム電池において、電解質としての機能を有しないホウ素化合物、即ち、フッ素若しくは塩素及びリチウムを含まないホウ素化合物であることが肝要であり、例えば  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{BO}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{B}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{B}$ 、 $\text{B}-\text{B}_2\text{O}_3$  等が使用できる。それらの中でも特に  $\text{B}_2\text{O}_3$  が望ましい。

【0038】ホウ素化合物は、電解液中の濃度がホウ素元素として10重量%を超えないような量で用いられるが、その使用量を0.1～7重量%、特に0.5～5重

量%とするのが望ましい。

【0039】上記ホウ素化合物を電解液に含有させることにより、電界液中の含有水分により生成する酸性物質を大巾に減少することができ、これは電解液の劣化、電池容器の腐蝕による容器構成金属イオンに起因する負極の活性低下を防止する結果をもたらす。

【0040】前記電解液に更に含ませる脱水剤としては、活性アルミナ、ゼオライト、硫酸ナトリウム、活性炭、シリカゲル、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等が挙げられる。これら脱水剤の添加量は、電解液中通常20重量%以下であり、2～15重量%、特に5～10重量%が好ましい。これら脱水剤は、電解液に添加する前に、加熱処理等の方法で十分に乾燥するのが望ましい。

【0041】これらの脱水剤を含ませることにより、電解質の水による分解を防止し、ひいては電解液の劣化、酸性物質の生成を抑えることが出来る。また、酸性物質の生成の抑制は、電池容器内圧力の上昇を防ぎ、これにより電池外壁を薄くすることができ、電池を軽量化することができる。

【0042】又、本発明では、希土類元素の酸素化合物を電池電極に含有させることが特徴となっている。

【0043】希土類元素の酸素化合物を含む電池電極には、前記バインダー、導電補助剤、その他添加剤、例えば増粘剤、分散剤、増量剤、粘着補助剤等が添加されても良いが、少なくとも本発明の希土類元素の酸素化合物を一種又は複数含有するものを言う。また、導電補助剤としては、金属粉、導電金属酸化物粉、カーボン等が挙げられる。

【0044】これらの添加元素の化合物としては、リチウム電池において電解質及びキャリア材としての機能を有しないもの、即ちフッ素、塩素及びリチウムを含まない化合物であることが肝要である。例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  等が代表的な例である。

【0045】希土類元素の化合物含有量は、希土類元素として0.1重量%以上、2重量%を超えないような量で用いることが望ましい。また、電極材中の電解液塗布量は  $300 \sim 500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、好ましくは  $250 \sim 400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であることが望ましい。ここでは、電解液塗布量は、電極を電解液に浸してから、引き上げた場合に電極表面に存在する電解液の量である。

【0046】上記、希土類化合物を電極材に含有させること及び電極材中の電解液塗布量を制御することにより、電極及び電解液中の含有水分によって生成する酸性物質を大幅に減少する事ができ、これは、電極の集電材の腐食、キャリア材の劣化、電解液の劣化、電解質の劣

塑性樹脂で覆う場合、その被覆層の厚さは、通常 100 Å から 200 μm である。

【 0 0 5 6 】電極以外の電解液と接触する電池部分を上記熱可塑性樹脂で覆った構成にすることにより、含有水分による電解質の分解により生成する酸性物質から該接触部分を保護することができるため、該接触部分がステンレススチール製の場合、該接触部分の構成金属であるニッケル、クロム、鉄等のイオンの生成、電解液への移行を防止し、前記負極の活物質としての炭素質物質へのリチウムイオンの吸蔵・放出量を向上でき、かつ負極の構造劣化を抑制でき、更に非水電解液の劣化を抑制できるため、高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池とすることができる。

【 0 0 5 7 】 本発明は、電解液が、ホウ素化合物を含んでいること（要件１）、電極材に希土類元素の酸素化合物を含むこと（要件２）、電極材にホウ素化合物を含むこと（要件３）、電解液が脱水剤を含んでいること（要件４）、電極以外の電解液と接触する部分が前記熱可塑性樹脂で覆われていること（要件５）を特徴とするが、本発明はそれら各要件単独のみならず、各要件の任意の組み合わせの場合も当然に採用することができ、これら各組み合わせの場合は、それら各要件単独の場合よりも、好効果を奏することは、以下の実施例の記載から明らかである。

【００５８】以下、本発明を実施により詳細に説明する。

【 0 0 5 9 】（実施例 1）リチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）粉末 80 重量％、アセチレンブラック 15 重量％及びポリテトラフルオロエチレン粉末 5 重量％を混合した後、シートとした。次にこのシートをアルミニウム箔からなる集電体と積層してシート状の正極を作製した。

【0060】又、フェノール樹脂粉末を空素ガス中において1700℃で2時間焼成して得られた炭素質物質粉末98重量%とエチレン-プロピレン共重合体2重量%を混合し、これをニッケル箔からなる集電体と積層して負極を作製した。

【 0 0 6 1 】 前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【 0 0 6 2 】 更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び 1, 2 ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率 4 0 : 4 0 : 2 0 ） 1 リットルに  $\text{LiPF}_6$  を 1. 0 モル溶解した後、電解液中の濃度がホウ素元素として 0. 8 重量% となるように酸化ホウ素（ $\text{B}_2\text{O}_3$ ）を添加して、非水電解液を調製した。

【0063】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0055】上記耐酸性熱可塑性樹脂の内でも、フッ素樹脂が特に好ましい。電解液と接触する部分を上記熱可



【0064】（実施例2）実施例1において、B: O<sub>2</sub>の代わりに酸化マグネシウムをその含有量が5重量%となるように添加した以外は、実施例1と同様にして電解液を調製し、更にこの電解液を用いてリチウム電池を組み立てた。

【0065】（実施例3）実施例1において、更に酸化マグネシウムをその含有量が5重量%となるように添加した以外は、実施例1と同様にして電解液を調製し、更にこの電解液を用いてリチウム電池を組み立てた。

【0066】（比較例1）実施例1において、酸化ホウ素を用いない以外は、実施例1と同様にして電解液を調製し、更にこの電解液を用いてリチウム電池を組み立てた。

【0067】実施例1～3及び比較例1で組み立てたりチウム電池を、それぞれ3時間～35日間放置した後、電解液を熱水酸化ナトリウム水溶液で分解し、メタノールで希釈した後、イオンクロマトグラフ法で、フッ素イオン濃度を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0068】これらの結果から、ホウ素化合物及び/又は脱水剤を添加した電解液は、フッ素イオンの生成が抑制され時間経過と共に大巾に減少することが判る。特に、ホウ素化合物と脱水剤の二つを添加すると、減少の程度が増大する。

【0069】

【表1】

（単位：ppm）

試 料	放 置 期 間						
	3時間	20時間	72時間	7日	15日	20日	35日
実施例1	100	100	80	50	2	0.1	<0.01
" 2	100	90	60	40	1	0.1	<0.01
" 3	90	70	50	20	0.5	<0.01	<0.01
比較例1	150	320	900	1150	2400	4900	7500

（実施例4）実施例1で製造した電極群及び比較例1で調製した電解液を、ステンレススチール製の有底円筒状容器に収納してリチウム電池を組み立てた。特に、ここでは図2に示すように、有底円筒状容器1の内壁にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を100 $\mu$ m被覆することによって耐酸性熱可塑性樹脂の内壁保護膜11を設けた。

【0070】（実施例5）比較例1で調製した電解液に代えて、実施例3で調製した電解液を用いた以外は、実施例4と同様にしてリチウム電池を組み立てた。

【0071】実施例4、実施例5及び比較例1で組み立てたりチウム電池を、それぞれ400mAで10時間放電した後、炭素質負極粉末を取り出して、王水で抽出し、抽出液についてICP（誘導結合プラズマ）発光分析法により汚染金属含有量を測定した。その結果、表2に示す。

【0072】この結果から電池容器内壁をPTFEで覆うことにより、容器構成金属が電解液に溶出されず、負極に含有しなくなることが判る。そして、ホウ素化合物及び脱水剤を含有する電解液を用いる場合には、その効果はより一層顕著となる。

【0073】

【表2】

（単位：ppm）

試 料	A l	C r	F e	N i
実施例4	<10	<10	160	20
" 5	<10	<10	100	<10
比較例1	400	600	2400	330

更に、実施例1～3及び比較例1で組み立てたりチウム

電池について、50mAの電流で4.2V迄充電し、50mAの電流で2.7Vになる迄放電するという充放電サイクルを繰り返した後、各電池の放電容量とサイクル寿命を測定した。

【0074】それらの結果を図3に示す。

【0075】図3から明らかなように、各実施例で組み立てた電池は、比較例で組み立てた電池に比べて、サイクル寿命が大きくなっていることが判る。

【0076】（実施例6）炭酸リチウム1.05モル、酸化コバルト1.90モル、酸化第2スズ0.084モルを乳鉢で混合し、650℃で5時間仮焼きした後、空气中で850℃で12時間焼成する。そして、得られた組成Li<sub>1.05</sub>CoSnO<sub>2</sub>のリチウムコバルト酸化物をボールミル粉砕し、平均粒径3 $\mu$ mの粉末を作成する。このようにして得られたリチウムコバルト酸化物の粉末80重量%を、アセチレンブラック15重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末5重量%と混合し、イソプロピルアルコールを用いて混練し、ペースト状とし、集電体となるアルミニウム箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の正極を作製した。

【0077】一方、フェノール樹脂粉末を窒素ガス中において1700℃で2時間焼成した後、ボールミル粉砕することにより得られた平均粒径3 $\mu$ mの炭素質物質粉末96重量%とポリテトラフルオロエチレン粉末2重量%と酸化イットリウム2重量%からなる混合物をイソプロピルアルコールを用いて混練し、集電体となる銅箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の負極を作製した。

【0078】前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層し

た後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0079】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1、2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40：40：20）1リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0080】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0081】（実施例7）実施例6で説明した方法で作製したリチウムコバルト酸化物の粉末80重量%を、アセチレンブラック13重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末5重量%と酸化イットリウム2重量%を混合し、イソプロピルアルコールを用いて混練し、ペースト状とし、集電体となるアルミニウム箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の正極を作製した。

【0082】同様に、実施例6の方法で作製した炭素質物質粉末96重量%とポリテトラフルオロエチレン粉末4重量%からなる混合物をイソプロピルアルコールを用いて混練し、集電体となる銅箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の負極を作製した。

【0083】前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0084】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1、2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40：40：20）1リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0085】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0086】（実施例8）実施例6の方法で負極を作製し、実施例7の方法で正極を作製した。そして、実施例6や実施例7と同様に、前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0087】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1、2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40：40：20）1リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0088】前記電極群及び前記非水電解液をステンレ

ススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0089】（比較例2）実施例6の方法で正極を作製し、実施例7の方法で負極を作製した。つまり、酸化イットリウムは用いない。そして、実施例6や実施例7と同様に、前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0090】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1、2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40：40：20）1リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0091】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0092】（比較例3）実施例6の方法で電極群を作製した。そして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1、2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40：40：20）1リットルに六フッ化リン酸リチウムを2.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0093】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0094】実施例6、7、8及び比較例2、3で組み立てたリチウム電池につき、それぞれ50mVの電流で4.2Vまで充電し、50mVの電流で2.7Vになるまで放電するという充放電サイクルを500回繰り返した後、負極と正極を分離し、それぞれにメタノールを添加し、更に水を添加して100℃で2時間加熱後、室温まで冷却する。更にフィルターで熱水可溶性成分と不溶性成分を分離した。

【0095】熱水可溶性成分については、負極、正極ともにFはイオンクロマトグラフ法で、また、Coを正極についてのみICP（誘導結合プラズマ）発光分析法で定量した。

【0096】不溶性成分については、負極は王水で抽出後、Al、Cu、Cr、Fe、Ni、Coを、正極は硝酸分解後、Al、Cu、Cr、Fe、NiをそれぞれICP発光分析法により、汚染金属量を定量した。負極の金属汚染量及び熱水可溶性成分定量結果を表3に、正極の金属汚染量及び熱水可溶性成分定量結果を表4に示す。

【0097】

【表3】

(mg/個)

	A l	C u	C r	F e	N i	C o	F
実施例 6	<0.1	0.2	<0.1	0.2	<0.1	0.2	0.1
" 8	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1
比較例 2	1.4	1.5	2.1	8.0	1.2	4.1	20
比較例 3	0.4	0.3	0.4	2.0	0.3	0.8	0.5

【表 4】

(mg/個)

	A l	C u	C r	F e	N i	C o	F
実施例 7	0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1
" 8	0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1
比較例 2	3.1	0.4	<0.1	0.6	0.1	5.8	4.2
比較例 3	0.4	0.2	<0.1	0.2	<0.1	0.4	0.3

これらの結果から、希土類化合物を添加した負極及び正極は、金属の溶出と電解液のフッ素イオンの生成が抑制され、時間の経過によつても増加しないことがわかる。また、LiPF<sub>6</sub>の溶媒中における濃度が適量である場合も同様な結果が得られた。

【0098】更に、実施例 6、7、8 及び比較例 2、3 で組み立てたリチウム電池について 50 mA の電流で 4.2 V まで充電し、50 mA の電流で 2.7 V になるまで放電するという充放電サイクルを繰り返した後、各電池の放電容量とサイクル寿命を測定した。その結果を図 4 に示す。

【0099】図 4 から明らかなように、実施例で組み立てた電池は比較例で組み立てた電池に比べて、サイクル寿命が大きくなっていることがわかる。

【0100】（実施例 9）炭酸リチウム 1.05 モル、酸化コバルト 1.90 モル、酸化第 2 スズ 0.084 モルを乳鉢で混合し、650℃で 5 時間仮焼きした後、空气中で 850℃で 12 時間焼成する。そして、得られた組成 Li<sub>1.05</sub>CoSnO<sub>2</sub> のリチウムコバルト酸化物をボールミル粉碎し、平均粒径 3 μm の粉末を作成する。このようにして得られたリチウムコバルト酸化物の粉末 80 重量%を、アセチレンブラック 15 重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末 5 重量%と混合し、イソプロピルアルコールを用いて混練し、ペースト状とし、集電体となるアルミニウム箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の正極を作製した。

【0101】一方、フェノール樹脂粉末を空素ガス中において 1700℃で 2 時間焼成した後、ボールミル粉碎することにより得られた平均粒径 3 μm の炭素質物質粉末 96 重量%とポリテトラフルオロエチレン粉末 2 重量%と酸化ホウ素 2 重量%からなる混合物をイソプロピルアルコールを用いて混練し、集電体となる銅箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の負極を作製した。

【0102】前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィル

ムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0103】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び 1,2 ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率 40 : 40 : 20）1 リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を 1.0 モル溶解した後、さらに HF が溶媒中で 1.0 モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0104】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図 1 に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0105】（実施例 10）炭酸リチウム 1.05 モル、酸化コバルト 1.90 モル、酸化第 2 スズ 0.084 モルを乳鉢で混合し、650℃で 5 時間仮焼きした後、空气中で 850℃で 12 時間焼成する。そして、得られた組成 Li<sub>1.05</sub>CoSnO<sub>2</sub> のリチウムコバルト酸化物をボールミル粉碎し、平均粒径 3 μm の粉末を作成する。このようにして得られたリチウムコバルト酸化物の粉末 80 重量%を、アセチレンブラック 13 重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末 5 重量%と酸化ホウ素 2 重量%を混合し、イソプロピルアルコールを用いて混練し、ペースト状とし、集電体となるアルミニウム箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の正極を作製した。

【0106】一方、フェノール樹脂粉末を空素ガス中において 1700℃で 2 時間焼成した後、ボールミル粉碎することにより得られた平均粒径 3 μm の炭素質物質粉末 96 重量%とポリテトラフルオロエチレン粉末 4 重量%からなる混合物をイソプロピルアルコールを用いて混練し、集電体となる銅箔に塗布し、乾燥させ、ロールプレスを行って、シート状の負極を作製した。

【0107】前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回

して電極群を製造した。

【0108】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1, 2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40:40:20）1リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0109】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0110】（実施例11）実施例9の方法で負極を作製し、実施例10の方法で正極を作製した。そして、実施例9や実施例10と同様に、前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0111】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1, 2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40:40:20）1リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0112】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

さらに実施例9～11及び比較例4で組み立てたリチウム電池を、それぞれ1時間から5日放置した後、LiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含む正極を取り出して、硝酸分解後ICP発光分析法より汚染金属量を測定した。その結果を表5に示す。

【0118】これらの結果から、ホウ素を添加した負極及び正極は金属の溶出と電解液のフッ素イオンの生成が抑制され、時間の経過によっても増加しないことがわかる。

【0119】更に実施例9、10、11及び比較例4で組み立てたリチウム電池について50mAの電流で4.2Vまで充電し、50mAの電流で2.7Vになるまで放電するという充放電サイクルを繰り返した後、各電池の放電容量とサイクル寿命を測定した。その結果を図5に示す。

【0120】図5から明らかなように、実施例で組み立てた電池は比較例で組み立てた電池に比べて、サイクル寿命が大きくなっていることがわかる。

【0121】

【0113】（比較例4）実施例9の方法で正極を作製し、実施例10の方法で負極を作製した。つまり、酸化ホウ素や希土類酸化物は用いない。そして、実施例9や実施例10と同様に、前記正極、ポリプロピレン性多孔質フィルムからなるセパレータ及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を製造した。

【0114】更に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び1, 2ジメトキシエタンの混合溶媒（混合体積比率40:40:20）1リットルに六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1.0モル溶解した後、さらにHFが溶媒中で1.0モルとなるように添加して、非水電解液を調製した。

【0115】前記電極群及び前記非水電解液をステンレススチール製の有底円筒状容器内に収納して前述した図1に示す非水電解液リチウム二次電池を組み立てた。

【0116】実施例9～11及び比較例4で組み立てたリチウム電池を、それぞれ1時間から5日放置した後、炭素質負極粉末を取り出して、王水で抽出し、ICP発光分析法より汚染金属量を測定した。更に電極を取り除いた電解液を熱水酸化ナトリウム水溶液で分解し、メタノールで希釈した後、イオンクロマトグラフ法でフッ素イオン濃度を測定した。その結果を表5に示す。

【0117】

【表5】

(単位/ppm)

	Al	Cu	Cr	Fe	Ni	F
実施例9	20	50	<10	160	20	80
" 10	30	20	<10	80	10	20
" 11	20	10	<10	80	<10	30
比較例4	400	400	800	2400	380	900

【発明の効果】本発明は、電解液がホウ素化合物及び電池電極にホウ素化合物や希土類元素の酸素化合物を含むことにより、含有水の作用により生成する酸化物質、特にフッ化水素酸による影響を抑制でき、電解液が脱水剤を含むことにより含有水による諸弊害を排除でき、電池容器の内壁を被覆保護することにより該容器の金属の溶出を抑制できる。

【0122】更に、これらの改善に伴って、リチウム電池の特性を劣化することなく、高容量でサイクル寿命を大巾に延長にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム電池の一部断面正面図である。

【図2】本発明に係る別のリチウム電池の一部断面正面図である。

【図3】本発明に係るリチウム電池の充放電サイクルと充電容量との関係を示す特性図である。

【図4】本発明に係るリチウム電池の他の例の充放電サイクルと充電容量との関係を示す特性図である。

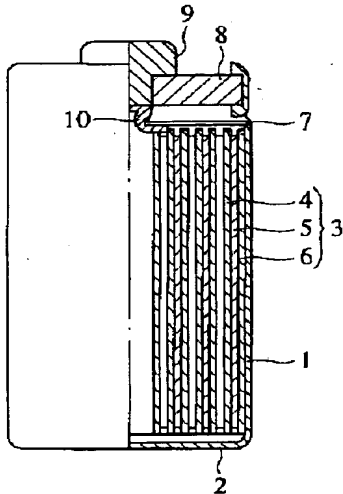
【図 5】本発明に係るリチウム電池の更に他の例の充放電サイクルと充電容量との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

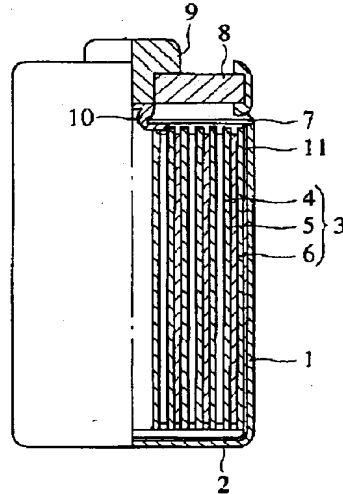
- 1 容器
- 3 電極群
- 4 正極

- 5 セパレータ
- 6 負極
- 8 封止板
- 9 正極端子
- 11 内壁保護膜

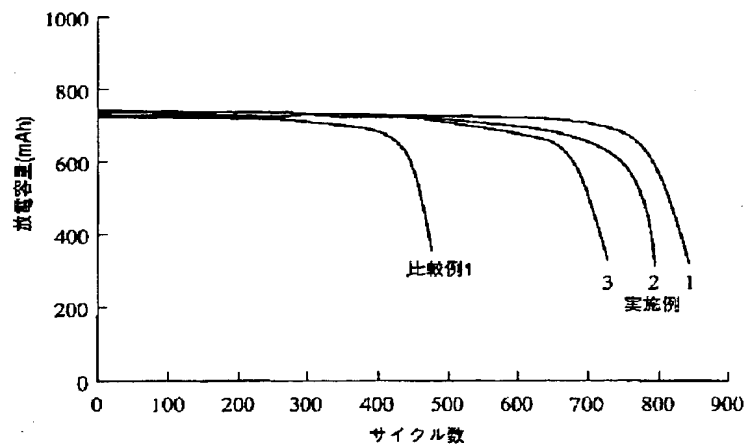
【図 1】



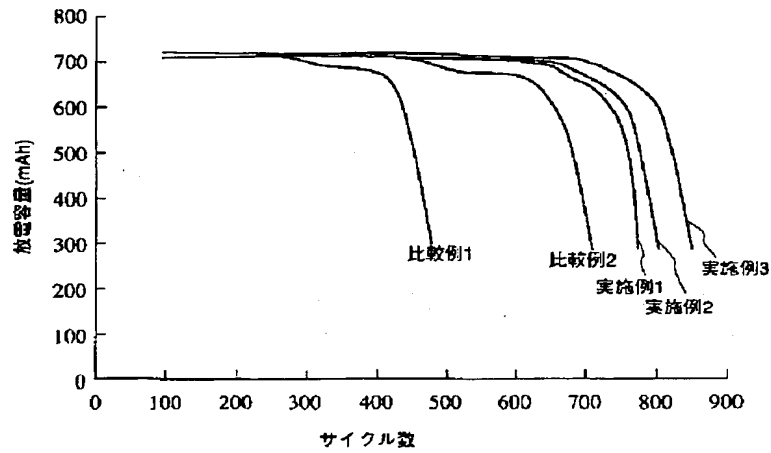
【図 2】



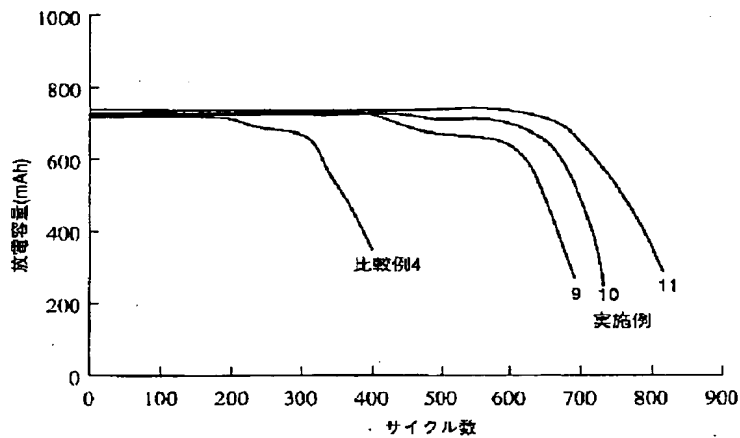
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 林 勝  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会社  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 矢吹 元央  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会社  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 遠藤 博  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 東芝リ  
サーチコンサルティング株式会社内

(72)発明者 酒井 公人  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 松本 友香  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐々木 秀幸  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内